

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

**B 01 J 23/84**

C 07 C 47/20

C 07 C 45/04

C 07 C 57/04

C 07 C 51/32

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



Behördenzeichen

**DE 29 43 707 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 29 43 707**

⑫

Aktenzeichen:

P 29 43 707.8

⑬

Anmeldetag:

30. 10. 79

⑭

Offenlegungstag:

22. 5. 80

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

13. 11. 78 V.St.v.Amerika 960201

⑤

Bezeichnung:

Oxidationskatalysator, seine Herstellung und Verwendung (II)

⑦

Anmelder:

Celanese Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑦

Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;  
Fues, J.Fr., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;  
Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H.-K., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,  
5000 Köln und 6232 Bad Soden

⑦

Erfinder:

Vanderspurt, Thomas H., Stockton, N.J. (V.St.A.)

**DE 29 43 707 A 1**

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES  
VON KREISLER KELLER SELTING WERNER 2943707

PATENTANWÄLTE

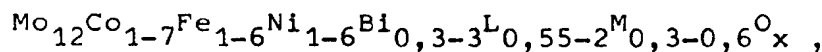
Dr.-Ing. von Kreiser † 1973  
Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln  
Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden  
Dr. J. F. Fues, Köln  
Dipl.-Chem. Alek von Kreiser, Köln  
Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln  
Dipl.-Ing. G. Selting, Köln  
Dr. H.-K. Werner, Köln

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF  
D-5000 KÖLN 1, 29. Okt. 1979  
Ke/Ax

C E L A N E S E C O R P O R A T I O N ,  
1211 Avenue of the Americas, New York, N.Y. (U.S.A.)

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators der Formel



worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O für die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff stehen, L für Kalium und/oder Rubidium steht, M wenigstens ein Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan, Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl von Sauerstoffatomen ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen, dadurch gekennzeichnet, daß man

nachträglich  
geändert

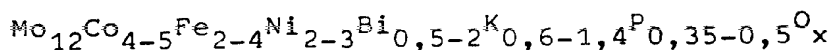
- a) Verbindungen von Mo, Co, Ni, Bi, L und M, die wenigstens teilweise wasserlöslich sind, in einem wäßrigen Medium mischt und aufschlämmt,  
b) die Aufschlämmlung des Gemisches auf einen End-pH-wert im Bereich zwischen etwa 1 und 5 einstellt,  
c) die wäßrige Aufschlämmlung durch Entfernung von

030021/0675 ORIGINAL INSPECTED

Wasser unter Bildung eines Katalysatorcopräzipitats einengt,

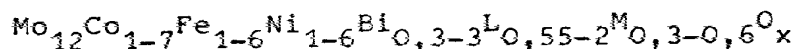
- d) das Katalysatorcopräzipitat auf eine Temperatur im Bereich zwischen etwa 200° und 250°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhitzt und
- e) die Katalysatormasse bei einer Temperatur zwischen etwa 400° und 600°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff calciniert.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator nominell der Bruttoformel



entspricht.

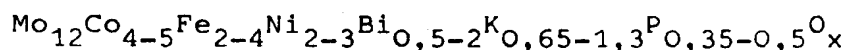
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufschlammung in der Stufe (b) auf einen End-pH-Wert im Bereich zwischen etwa 1,8 und 3,6 einstellt.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Katalysatorcopräzipitat in der Stufe (d) etwa 1 bis 24 Stunden in Gegenwart von Luft erhitzt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciniere der Katalysatormasse in der Stufe (e) etwa 4 bis 20 Stunden in Gegenwart von Luft durchführt.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein als Bindemittel oder Träger dienendes Material in den Katalysator einarbeitet.
- 7) Verfahren zur Oxydation von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden olefinisch ungesättigten Aldehyden, dadurch gekennzeichnet, daß man den olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoff in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Oxidationskatalysators umsetzt, der die Formel



030021/0675

hat, in der Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O für die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff stehen, L für Kalium und/oder Rubidium steht, M wenigstens ein Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan, Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl der Sauerstoffatome ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen.

- 8) Verfahren zur Herstellung von Acrolein oder Methacrolein, dadurch gekennzeichnet, daß man Propylen oder Isobutylen in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen etwa 200° und 525°C in Gegenwart eines Katalysators der Formel



umsetzt, worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi, K, P und O für die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut, Kalium, Phosphor bzw. Sauerstoff stehen und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl von Sauerstoffatomen ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Isobutylen in Form von tert.-Butanol oder Alkyl-tert.-butyläther in die Dampfphasenreaktionszone einführt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als molekularen Sauerstoff Luft verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als molekularen Sauerstoff einen mit Wasserdampf, Stickstoff und/oder Kohlendioxid verdünnten Luftstrom verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den molekularen Sauerstoff in einem molaren Verhältnis zwischen etwa 1,0 und 7 Mol pro Mol Propylen

oder Isobutylen zuführt.

13. Verfahren nach Anspruch 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur in der Dampfphasenreaktionszone im Bereich zwischen etwa 300° und 500°C hält.
14. Verfahren nach Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Kontaktzeit zwischen Propylen oder Isobutylen und molekularem Sauerstoff in der Dampfphasenreaktionszone im Bereich zwischen etwa 0,1 und 40 Sekunden arbeitet.
15. Verfahren nach Anspruch 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man so arbeitet, daß der Umsatz von Propylen oder Isobutylen im geraden Durchgang oder bei einmaligem Durchgang wenigstens 95% beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man so arbeitet, daß der Wirkungsgrad der Umwandlung von Propylen oder Isobutylen in Acrolein bzw. Methacrolein im geraden Durchgang wenigstens 70% beträgt.
17. Verfahren nach Anspruch 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man so arbeitet, daß die Ausbeute an Acrolein/Acrylsäure oder Methacrolein/Methacrylsäure im geraden Durchgang wenigstens 70% bei einer Raumzeitausbeute von wenigstens 225 g pro Liter pro Stunde beträgt.

Oxidationskatalysator, seine Herstellung und Ver-  
wendung (II)

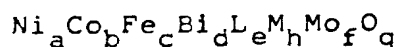
5 Für die katalytische Dampfphasenoxidation von  
olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zur  
Herstellung der entsprechenden ungesättigten Alde-  
hyde wurden verschiedene Oxidationskatalysatoren  
mit dem Ziel vorgeschlagen, die Selektivität für  
die gewünschte ungesättigte Verbindung zu  
steigern, ohne den Umsatz des als Ausgangsmaterial  
eingesetzten Olefins zu senken. Zu den bekannten  
Oxidationskatalysatoren gehören beispielsweise  
10 Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Wismutmolybdat oder  
Wismutphosphomolybdat, Kobaltmolybdat, Antimonoxid,  
Wismutoxid und Vanadiumoxid.

15 Die US-PS 3 454 630 beschreibt ein Verfahren zur  
Umwandlung von Propylen und Isobutylen in die ent-  
sprechenden ungesättigten Aldehyde und Carbonsäuren  
in Gegenwart eines Katalysators aus den Elementen  
Ni, Co, Fe, Bi, P, Mo, O. Gemäß dieser US-Patent-  
schrift wird Propylen zu Acrolein in einer maximalen  
Ausbeute von 71% bei geradem, einmaligem Durchgang  
20 oxidiert. Gemäß der CA-PS 781 513 wird Acrolein aus  
Propylen in Gegenwart eines Ni, Co, Fe, As, Mo,  
O-Katalysators in einer maximalen Ausbeute von  
75,5% bei geradem Durchgang erhalten.

25 Die US-PS 3 778 386 beschreibt ein Dampfphasenoxida-  
tionsverfahren, bei dem Propylen in Acrolein in einer  
Ausbeute bis zu 88% bei geradem Durchgang umgewan-  
delt werden kann.

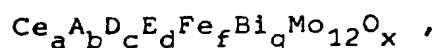
$$\text{Ausbeute bei geradem Durchgang} = \frac{\text{Mol Acrolein}}{\text{Mol eingesetztes Propylen}} \times 100$$

Der gemäß dieser US-Patentschrift verwendete Katalysator enthält die folgenden Elemente auf einem geeigneten Träger oder Bindemittel:



- 5 Hierin stehen Ni, Co, Fe, Bi, Mo und O für die Elemente Nickel, Kobalt, Eisen, Wismut, Molybdän bzw. Sauerstoff, L für Phosphor, Arsen oder Bor einschließlich ihrer Gemische und M für Kalium, Rubidium oder Cäsium einschließlich ihrer Gemische; a und b stehen für  
10 O bis 15, wobei die Summe von a + b 2 bis 15 beträgt, c für 0,5 bis 7, d für 0,1 bis 4, e für 0 bis 4, f für 12, g für 35 bis 85 und h für 0,01 bis 0,5.

- Die US-PS 4 001 317 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden und Säuren aus  
15 Propylen oder Isobutylen durch Dampfphasenoxidation von Propylen oder Isobutylen mit molekularem Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 200° bis 600°C in Gegenwart eines Katalysators der Formel



- 20 in der A für ein Alkalimetall, Tl oder deren Gemische, D für Ni, Co, Mg, Zn, Cd, Ca, Sr oder deren Gemische, E für P, As, B, S, Al oder deren Gemische steht, a größer als 0, aber kleiner als 5 ist, b und d für 0 bis 4, c, f und g für 0,1 bis 12 stehen und x die Zahl der  
25 Sauerstoffatome ist, die erforderlich sind, um den Valenzerfordernissen der anderen vorhandenen Elemente zu genügen.

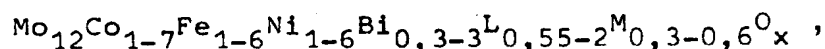
- Bei den vorstehend genannten bekannten Verfahren ist festzustellen, daß bei der katalytischen Oxidation  
30 von Propylen oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein in der Dampfphase wesentliche Mengen von Nebenprodukten, beispielsweise Kohlenoxid, Kohlendioxid, gesättigte Aldehyde (beispielsweise Formaldehyd

und Acetaldehyd) und Säuren (beispielsweise Essig-  
säure und Acrylsäure), gebildet werden. Ferner zeigen  
Katalysatoren, die annehmbare Umsätze, Ausbeuten und  
Selektivität bei der Dampfphasenoxidation von Propylen  
oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein fördern  
und begünstigen, häufig eine kurze Lebensdauer.

Die Erfindung stellt sich demgemäß die Aufgabe,

- a) ein verbessertes Verfahren zur Umwandlung von  
Olefinen in die entsprechenden ungesättigten Alde-  
hydderivate mit hohem Umsatz bei geradem oder ein-  
maligem Durchgang,
  - b) einen verbesserten Oxidationskatalysator für die  
Umwandlung von Propylen oder Isobutylen in Acro-  
lein oder Methacrolein mit einem Olefinumsatz von  
wenigstens 95% bei geradem Durchgang und einem  
Wirkungsgrad der Bildung des ungesättigten Aldehyd-  
produkts von wenigstens 70% und
  - c) ein Verfahren zur Herstellung eines Mo-Co-Fe-Ni-Bi-  
K-P-O-Oxidationskatalysators, der eine verlängerte  
katalytische Aktivität bei Verfahren zur Oxidation  
von Olefinen in der Dampfphase aufweist,
- verfügbar zu machen.

Eine oder mehrere Aufgaben der Erfindung werden gelöst  
durch ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidations-  
katalysators der Formel



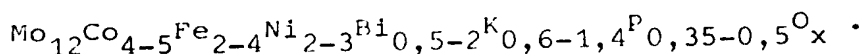
worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O für die Elemente Molybdän,  
Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff stehen,  
L für Kalium und/oder Rubidium und M für wenigstens ein  
Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan,  
Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe steht und  
x eine zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl von Sauer-



stoffatomen ist, die genügt, um den Valenzerfordernissen der anderen Elemente zu genügen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Verbindungen von Mo, Co, Ni, <sup>Fe</sup>Pi, L und M, die wenigstens teilweise wasserlöslich sind, in einem wäßrigen Medium mischt und aufschlämmt.
- b) die wäßrige Aufschlämmung des Gemisches auf einen End-pH-Wert im Bereich zwischen etwa 1 und 5 einstellt,
- c) die wäßrige Aufschlämmung des Gemisches durch Entfernen von Wasser einengt und hierbei ein Katalysator-Copräzipitat bildet,
- d) das Katalysator-Copräzipitat auf eine Temperatur im Bereich zwischen etwa 200° und 250°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhitzt und
- e) die Katalysatormasse bei einer Temperatur zwischen etwa 400° und 600°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff calciniert.

Insbesondere wurde gefunden, daß eine außergewöhnliche katalytische Reaktionsfähigkeit und Selektivität für die Dampfphasenoxidation von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden olefinisch ungesättigten Aldehyden mit einem bevorzugten Typ der Katalysatormasse erreicht wird, die der folgenden Formel entspricht:



Wichtige Vorteile werden im Rahmen der Erfindung erzielt, wenn in Übereinstimmung mit der vorstehenden Formel Kalium und Phosphor in bestimmten Mengenverhältnissen in die Oxidationskatalysatormasse eingearbeitet werden. Bei Verfahren zur Oxidation von Olefinen in der Dampfphase weist dieser bevorzugte Typ des Oxidationskatalysators eine hohe Aktivität und gleichzeitigen Anstieg

030021/0675

der schwierig zu beherrschenden Reaktionsexotherme auf.

Der bevorzugte Typ des Oxidationskatalysators gemäß der Erfindung ist außergewöhnlich wirksam und ergibt einen dicht bei 100% liegenden Umsatz von Olefinen, beispielsweise Propylen und Isobutylen, zu Oxidationsprodukten. Ferner ist dieser bevorzugte Typ des Oxidationskatalysators gemäß der Erfindung äußerst selektiv bei der Umwandlung von Olefinen wie Propylen und Isobutylen zu den entsprechenden Aldehyden, beispielsweise Acrolein und Methacrolein. Bemerkenswert als besonders wichtige Eigenschaft der bevorzugten Oxidationskatalysatormasse ist die Fähigkeit, eine Olefinoxidationsreaktion in der Dampfphase über eine lange Katalysatorlebensdauer im wesentlichen ohne Abfall der katalytischen Reaktionsfähigkeit und Selektivität zu katalysieren.

#### Herstellung des Katalysators

Wie bereits erwähnt, weist der Oxidationskatalysator gemäß der Erfindung eine hervorragende Kombination von Eigenschaften auf, die durch ein neues Herstellungsverfahren erreicht wird, bei dem eine physikalische und chemische Wechselwirkung spezieller Komponenten in eng spezifischen Mengenanteilen bewirkt und eine komplexe chemische Zusammensetzung von einmaliger Struktur gebildet wird.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung zur Herstellung der Katalysatoren werden Verbindungen von Mo, Co, Ni, Bi, L und M in einem wäßrigen Medium gemischt und aufgeschlämmt. Normalerweise werden vorzugsweise Verbindungen, die wasserlöslich oder wenigstens teilweise wasserlöslich sind, nacheinander zugesetzt, um die Ausbildung der endgültigen kristallinen Katalysatorstruktur zu erleichtern. Bei einer typischen Herstellung wird verdünnte Phosphorsäure einer wäßrigen Lösung einer

Molybdatverbindung, beispielsweise Ammoniummolybdat, zugesetzt. Wenn die physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Katalysators durch Zusatz eines Bindemittels wie Siliciumdioxid, beispielsweise der Produkte der  
5 Handelsbezeichnung "Cab-O-Sil" oder "Aerosil", oder Kieselöl verbessert werden sollen, wird in dieser Phase des Verfahrens eine geeignete Menge in das wässrige Medium eingerührt.

Dann werden die berechneten Mengen der Verbindungen von  
10 Kobalt, Nickel, Eisen und Wismut nacheinander dem Katalysatorbildungsmedium vorzugsweise in Form von Nitratsalzen zugesetzt. Die Zugabe wird erleichtert, wenn jede der Nitratverbindungen vor dem aufeinanderfolgenden Zusatz zum Katalysatorbildungsmedium in Wasser  
15 gelöst wird. Es ist vorteilhaft, das Wismutsalz vor der Zugabe zum Katalysatorbildungsmedium in verdünnter Salpetersäurelösung zu lösen. Es ist zu bemerken, daß bei dem hier beschriebenen Verfahren der Zugabe der Katalysatorkomponenten gewöhnlich die Bildung einer  
20 unlöslichen Fällung beobachtet wird, wenn das Eisennitrat dem Katalysatorbildungsmedium zugesetzt wird.

Die aufeinanderfolgende Zugabe der Katalysatorkomponenten wird mit dem Zusatz einer wasserlöslichen Verbindung von Kalium, beispielsweise Kaliumnitrat oder  
25 Kaliumhydroxid, fortgesetzt. Wie durch die Beispiele 6, 9 und 13 veranschaulicht, ist festzustellen, daß die Kaliumkomponente auch in der frühen Phase der Katalysatorherstellung zusammen mit der Phosphorkomponente (oder deren Äquivalent) zugesetzt werden kann.

30 Nach Beendigung der aufeinanderfolgenden Zugabe der Katalysatorkomponenten ist es wesentlich, daß der pH-Wert des erhaltenen Katalysatorbildungsmediums im Bereich zwischen etwa 1 und 5, vorzugsweise im Bereich

030021/0675

zwischen etwa 1,8 und 3,6 liegt. Dieser pH-Wert kann durch Zugabe einer Säure oder Base nach Bedarf, beispielsweise durch Zusatz von Salpetersäure oder Ammoniumhydroxid, eingestellt werden.

- 5 Das in dieser Weise erhaltene Katalysatorbildungsmedium wird beispielsweise durch Sprühtrocknen oder mit Hilfe eines Rotationsvakuumverdampfers zur Trockene eingedampft. Die Feststoffe der Katalysatorvorstufe werden isoliert und dann einer Wärmebehandlung bei  
10 einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 200° und 250°C an der Luft unterworfen, um eine Vorcalcinierung der Katalysatorvorproduktmasse zu bewirken. Die Dauer der Wärmebehandlung liegt im Durchschnitt im Bereich zwischen etwa 1 und 24 Stunden.
- 15 Die endgültige Form der Katalysatormasse gemäß der Erfindung wird durch Calcinieren des Katalysator-Vorstufengemisches bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 400° und 600°C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhalten. Die Calcinierung wird vorzugs-  
20 weise während einer Zeit, die genügt, um die Katalysatormasse in ihrem höchsten Oxidationszustand zu stabilisieren, beispielsweise während einer Calcinierungszeit zwischen etwa 4 und 20 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von etwa 450° bis 550°C durchgeführt.
- 25 Die Aktivität dieser Katalysatoren ist eine komplexe Funktion des Calcinierungsprozesses, des End-pH-Werts der Aufschlämmung und der Kaliumkonzentration. Eine Calcinierung am unteren Ende des Temperaturbereichs führt zu einem aktiveren Katalysator, der beispielsweise für die Verwendung mit Propylen geeigneter wäre,  
30 während die Calcinierung am oberen Ende des Temperaturbereichs zu einem weniger aktiven Katalysator führt, der für die Verwendung mit Isobutylen geeigneter ist. Die Aktivität fällt mit steigendem Kaliumgehalt. Ein

Ein End-pH-Wert der Aufschlammung am unteren Ende des gewünschten Bereichs ergibt einen Katalysator, der aktiver ist als ein Katalysator, der aus einer endgültigen Aufschlammung mit einem pH-Wert in der Mitte des Bereichs oder darüber hergestellt wird.

Es wird angenommen, daß der Oxidationskatalysator gemäß der Erfindung eine komplexe Molybdatphase aufweist, die Ni, Fe, K und P enthält und in die sehr kleine Kristallite verschiedener Phasen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_{20}\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  und  $\text{CoMoO}_4$  eingebettet sind. Außerhalb des Rahmens der Erfindung fallende Katalysatoren, die übermäßig hohe Kaliumkonzentrationen enthielten oder in denen das Kalium beispielsweise durch Mg, Ba oder Cs ersetzt war, zeigten gewöhnlich keine identifizierbaren Kristallite dieser Bi enthaltenden Phasen, sondern zeigten stattdessen häufig Anzeichen von  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ .

Die komplexe Molybdatphase bzw. die komplexen Molybdatphasen sind in genügendem Maße ungeordnet, um ein sehr schlechtes PXRD-Bild zu ergeben, das dem der verschiedenen Modifikationen von  $\text{CoMoO}_4$  ähnlich zu sein scheint.

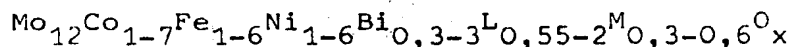
Katalysatoren, deren Zusammensetzung innerhalb des gewünschten Bereichs liegt, die jedoch aus einer Aufschlammung mit einem End-pH-Wert außerhalb des erfindungsgemäß geforderten Bereichs hergestellt worden sind, weisen ein PXRD-Bild auf, das von dem von Katalysatoren, die aus Aufschlämmungen mit der richtigen Zusammensetzung und dem richtigen End-pH-Wert hergestellt worden sind, verschieden ist. Der am leichtesten feststellbare Unterschied ist eine übermäßig hohe Konzentration von  $\text{MoO}_3$  bei Katalysatoren außerhalb des pH-Bereichs unterhalb der unteren Grenze. Katalysatoren außerhalb des pH-Bereichs oberhalb der oberen Grenze zeigen einen starken Anstieg der Intensität der auf  $\text{CoMoO}_4$  zurückzuführenden stärksten Reflexion und eine leichte Ver-

schiebung dieser Linie zu höheren Zwanzigerwerten.  
Das Fourier-Transform-Infrarotspektrum dieser Katalysatoren zeigt ferner bedeutende Veränderungen im Molybdatbereich gegenüber Katalysatoren aus Aufschlämmungen mit dem richtigen End-pH-Wert. Es wird angenommen, daß diese Veränderungen mit Veränderungen in der vorstehend genannten komplexen Molybdatphase (oder in den Molybdatphasen), die Fe, Ni, K und P enthalten, im Zusammenhang steht.

Die physikalische Form der endgültigen Katalysator-  
masse kann nach Belieben variiert werden, beispielsweise von rohem Granulat über Pellets zu Extrudat, oder sie kann auf die Oberfläche von geeigneten inerten Kugeln oder Sphäroiden aufgebracht werden. Diese Kugeln oder Sphäroide haben am zweckmäßigsten eine rauhe Oberflächenstruktur und bestehen aus Siliciumcarbid, Siliciumdioxid u.dgl.

#### Oxidation von Olefinen

Ein oder mehrere weitere Ziele und Vorteile der Erfindung werden durch Oxidation von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden olefinisch ungesättigten Aldehyden nach einem Verfahren erreicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoff in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Oxidationskatalysators umsetzt, der die Formel



hat, worin Mo, Co, Fe, Ni, Bi und O jeweils die Elemente Molybdän, Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut bzw. Sauerstoff sind, L für Kalium und/oder Rubidium steht, M wenigstens ein Element aus der aus Phosphor, Cer, Germanium, Mangan, Niob, Antimon und Tantal bestehenden Gruppe ist und x die zwischen etwa 35 und 75 liegende Zahl der Sauerstoffatome ist, die ausreicht, um den Wertigkeits-

erfordernissen der anderen Elemente zu genügen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Erfindung ein Verfahren, bei dem der molekulare Sauerstoff in einem Luftstrom, der mit Wasserdampf, Stickstoff und/oder Kohlendioxid verdünnt ist,  
5 enthalten ist.

Der hier gebrauchte Ausdruck "olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe" umfaßt Alkene, die 3 bis etwa 5 C-Atome enthalten, als bevorzugte Klasse von Ausgangsmaterialien. Natürlich können auch organische Derivate,  
10 beispielsweise tert.-Butanol oder Alkyl-tert.-butyläther (z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, beispielsweise Methyl), die während des Oxidationsprozesses in situ in olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z.B. Isobutylen) umgewandelt werden, beim Oxidationsverfahren in der Dampfphase verwendet werden.  
15

Das Oxidationsverfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung der neuen Katalysatoren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Der Katalysator kann in verschiedenen Formen, beispielsweise  
20 als Festbett oder Wirbelschicht, eingesetzt werden. Teile der Reaktionsteilnehmer, die nicht umgesetzt werden, können gegebenenfalls im Kreislauf geführt werden.

Die angewendeten Temperaturen sollten im allgemeinen im Bereich zwischen etwa 200° und 525°C liegen, jedoch hängt die in einem bestimmten Fall angewendete genaue Temperatur weitgehend von der gewünschten Produktverteilung ab. Wenn beispielsweise ein sauerstoffhaltiges  
25 Produkt, das weitgehend aus ungesättigtem Aldehyd mit geringer Bildung oder ohne Bildung von ungesättigter Säure besteht, hergestellt werden soll, werden Temperaturen im Bereich zwischen etwa 300° und 400°C bevorzugt. Wenn jedoch ein Produkt, das einen geringeren  
30

030021/0675

Anteil an ungesättigter Säure neben den größeren Anteilen von ungesättigtem Aldehyd enthält, hergestellt werden soll, werden vorzugsweise höhere Temperaturen im Bereich von 400° bis 525°C angewendet. Die  
5 Herstellung von Gemischen von ungesättigten Aldehyden und Säuren ist im allgemeinen besonders vorteilhaft, wenn das Produkt in einer zweiten Stufe zur Herstellung von ungesättigten Säuren als endgültiges Endprodukt weiter oxidiert werden soll. Beispielsweise kann  
10 ein zweistufiges Verfahren zur Umwandlung von Propylen in Acrylsäure angewendet werden.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann bei vermindertem Druck, Normaldruck oder Überdruck durchgeführt werden, jedoch sollte der Druck zur Erzielung bester  
15 Ergebnisse zwischen etwa 0,5 und 3 bar liegen, obwohl Drücke bis zu 10 bar geeignet sind. Die Kontaktzeit für die Reaktionsteilnehmer mit dem Katalysator unter den Reaktionsbedingungen sollte im allgemeinen zwischen 0,1 und 40 Sekunden liegen, liegt  
20 jedoch vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,5 und 5 Sekunden. Es wurde gefunden, daß bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Druck die Menge der gebildeten ungesättigten Säure nicht nur von der Temperatur abhängt, sondern mit zunehmender Kontaktzeit steigt. Wenn somit nur eine geringe Menge der  
25 ungesättigten Säure oder keine ungesättigte Säure gebildet werden soll, liegt die Kontaktzeit im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Sekunden und, wenn ein Produkt gebildet werden soll, das einen geringen Anteil ungesättigter Säure neben dem ungesättigten Aldehyd enthält, gewöhnlich zwischen etwa 4 und 15 Sekunden. Der hier gebrauchte Ausdruck "Kontaktzeit" bedeutet die auf 25°C und Normaldruck korrigierte Kontaktzeit. Die Kontaktzeit wird berechnet durch Divi-  
30 dieren des Volumens des Katalysatorbetts (einschließlich der Zwischenräume) durch das pro Zeiteinheit



durchfließende Volumen der Reaktionsteilnehmer bei Normalbedingungen, d.h. normaler Temperatur und Normaldruck.

- 5 Als Quelle des Sauerstoffs, der als Reaktionsteilnehmer beim Verfahren notwendig ist, eignen sich konzentrierter molekularer Sauerstoff oder verdünnte sauerstoffhaltige Gase, in denen der molekulare Sauerstoff in unterschiedlichen Mengen mit einem inerten Verdünnungsmittel, beispielsweise Stickstoff, Argon oder Kohlenoxiden, ge-
- 10 mischt ist. Vorzugsweise wird Luft als Sauerstoffquelle verwendet. Der olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoff und/oder das sauerstoffhaltige Gas können getrennt in die Reaktionszone an einer oder mehreren Stellen über die Länge der Reaktionszone eingeführt oder vor dem
- 15 Eintritt in die Reaktionszone vorgemischt werden. Der Kontakt des Olefins mit dem sauerstoffhaltigen Einsatz vor dem Eintritt in die Reaktionszone wird jedoch minimal gehalten, um beispielsweise unerwünschte Komponenten daraus zu entfernen.
- 20 Bei der Durchführung der Oxidationsreaktion sollte das gasförmige Ausgangsgemisch im allgemeinen etwa 1,0 bis 7,0 Mol Sauerstoff pro Mol des olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffs enthalten, wobei ein Bereich zwischen etwa 2,0 und 5 Mol pro Mol bevorzugt wird. Obwohl
- 25 nicht erforderlich, ist auch Wasser in Form von Wasserdampf zweckmäßig im gasförmigen Ausgangsgemisch in Mengen von 0,5 bis 15, vorzugsweise 2,0 bis 15 Mol pro Mol des ungesättigten Kohlenwasserstoffs vorhanden. Außer Wasserdampf können Verdünnungsmittel, die unter
- 30 den Reaktionsbedingungen gasförmig und verhältnismäßig inert sind, in das System eingeführt werden. Beispiele geeigneter Verdünnungsmittel sind Kohlendioxid, Stickstoff und Rauchgas sowie paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie sie häufig in technisch verfügbarem Propylen

und Isobutylen (beispielsweise Gemischen von Propan und Propylen aus Krackanlagen) vorhanden sind.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung zur Oxidation von Propylen oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein wird ein Umsatz von 95% des Einsatzstroms aus olefinisch ungesättigtem Kohlenwasserstoff im geraden Durchgang leicht erreicht. Ferner beträgt der Umwandlungswirkungsgrad (d.h. die Selektivität) von Propylen und Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein bei geradem oder einmaligem Durchgang wenigstens 70% unter den vorstehend beschriebenen Arbeitsbedingungen in der Dampfphase. Von Wichtigkeit für eine zweistufige technische Arbeitsweise, bei der das Verfahren gemäß der Erfindung die erste Stufe darstellt, ist außerdem die Fähigkeit des Verfahrens gemäß der Erfindung, im geraden Durchgang eine Ausbeute von Acrolein/Acrylsäure oder Methacrolein/Methacrylsäure von wenigstens 70% bei einer Raumzeitausbeute von wenigstens 225 g pro Liter/Stunde zu liefern.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die Reaktionsteilnehmer und anderen speziellen Bestandteile des Reaktionsgemisches sind als typisch anzusehen.

25

#### Beispiel 1

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,425}\text{O}_x/\text{SiO}_2$   
als selektiver Oxidationskatalysator

30

88,3 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 200 ml doppelt destilliertem Wasser gelöst. Zur Lösung wurden 2,04 g  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  gegeben. Das erhaltene Gemisch hatte einen pH-Wert von 5,6. Als nächste Stufe wurden 55,4 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco Typ 2327" (Teilchengröße 20  $\mu\text{m}$ , 150  $\text{m}^2/\text{g}$ ,

weniger als 0,1%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) zugesetzt. Dieser Aufschlammung wurde eine Lösung von 54,6 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 30,3 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml doppelt destilliertem Wasser zugesetzt. Die hierbei erhaltene Aufschlammung hatte  
5 einen pH-Wert von 2 bis 2,5.

Die Aufschlammung wurde mit einer Lösung von 50,5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml doppelt destilliertem Wasser versetzt. Die hierbei erhaltene dicke gelbe Aufschlammung hatte einen pH-Wert von etwa 1. Dann wurden eine  
10 Lösung von 20,21 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 40 ml 10%iger  $\text{HNO}_3$  und anschließend 3,0 g  $\text{KNO}_3$  in 25 ml doppelt destilliertem Wasser zugesetzt. Während die erhaltene Aufschlammung schnell gerührt wurde, wurde der pH-Wert mit 20%iger Lösung von  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf 3 bis 3,5 eingestellt.  
15 (die Farbe der Aufschlammung ging von hellgelb zu braungelb über).

Die Aufschlammung wurde 5 Minuten kräftig durchgemischt und dann im Rotationsverdampfer 16 Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  unter einem Druck von 0,5 bar eingeengt. Das  
20 Copräzipitat, d.h. das Gemisch der Feststoffe des Katalysatorvorprodukts, wurde 2 Stunden bei  $225^\circ\text{C}$  denitriert und dann 4 Stunden bei  $540^\circ\text{C}$  calciniert. Die hierbei erhaltene Katalysatormasse wurde zerkleinert und gesiebt, wobei die Katalysatorteilchen einer  
25 Größe von 0,59 bis 0,84 mm gewonnen wurden.

Etwa  $6 \text{ cm}^3$  der Katalysatormasse wurden mit  $9 \text{ cm}^3$  geschmolzenem Quarz einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm gemischt. Das Gemisch wurde in ein Reaktorrohr von 8,56 mm Innendurchmesser gefüllt. Ein Gasgemisch aus  
30 Isobutylen, Wasserdampf und Luft wurde unter den nachstehend genannten Reaktionsbedingungen durch das Reaktorrohr geleitet.

Es wurde festgestellt, daß die Eigenschaften der endgültigen Katalysatormasse durch die jeweilige Reihen-

030021/0675

folge der Zugabe der Katalysatorkomponenten zum Katalysatorbildungsmedium beeinflusst werden.

Als besonders bevorzugt für die Herstellung des Katalysators erweist sich die folgende Reihenfolge der Zugabe:

- 5 1) Kombination der Molybdänverbindung mit der Phosphorverbindung (oder einem äquivalenten Element) und gegebenenfalls einem Teil oder der Gesamtmenge der Kaliumverbindung; 2) Zugabe des Bindemittels oder Trägermaterials, 3) Zugabe der Kobalt- und Nickelverbindungen; 10 4) Zusatz der Eisenverbindung und dann der Wismutverbindung und 5) anschließende Zugabe der Kaliumverbindung (oder eines äquivalenten Elements), wenn diese vorher noch nicht zugesetzt wurde, und Einstellung des pH-Werts auf 1 bis 5.

- 15 Wenn das Element M des Katalysators Phosphor ist, ist es wesentlich, daß der pH-Wert genau im Bereich von 1 bis 5 gehalten wird. Wenn das Element M Germanium oder ein anderes Äquivalent von Phosphor ist, ist ein etwas 20 weiterer pH-Bereich zwischen etwa 1 und 6 während der Katalysatorherstellung ohne ernste nachteilige Wirkung auf die endgültigen Eigenschaften der Katalysatormasse in Bezug auf Selektivität bei der Oxidation zulässig.

- Als alternative Reihenfolge der Zugabe der Komponenten bei der Katalysatorherstellung kann eine Lösung, die 25 Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Wismut- und Kaliumverbindungen (oder Verbindungen von äquivalenten Elementen) enthält, einer Lösung, die Molybdän und Phosphor (oder ein äquivalentes Element) enthält, zugesetzt werden. Aus Gründen, die noch nicht völlig geklärt sind, wird ein Katalysator mit einer weniger erwünschten Kombination von 30 Eigenschaften erhalten, wenn die Lösung der Molybdän- und Phosphorverbindungen der Lösung von Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Wismut- und Kaliumverbindungen zugesetzt wird und nicht umgekehrt.

Tabelle I

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{M}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,425}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ ) +  
60%  $\text{SiO}_2$

|                |                                 |      |      |      |
|----------------|---------------------------------|------|------|------|
| Einsatz, Mol-% |                                 |      |      |      |
| 5              | $\text{iC}_4=$                  | 3,0  | 3,0  | 3,0  |
|                | Wasserdampf                     | 37,0 | 37,0 | 37,0 |
|                | Temperatur, °C, Bad             | 382  | 383  | 383  |
|                | Spitze                          | 435  | 435  | 435  |
|                | Kontaktzeit, Sekunden           | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| 10             | Umsatz von $\text{iC}_4=$ , %   | 98,1 | 98,2 | 98,0 |
|                | Wirkungsgrad zu Methacrolein, % | 72,9 | 73,9 | 72,9 |
|                | Methacrolein + Methacrylsäure   |      |      |      |
|                | Ausbeute, %                     | 72,2 | 73,6 | 72,6 |
|                | Raumzeitausbeute, g/l·Std.      | 358  | 358  | 368  |

Beispiel 2

15 Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,25}\text{O}_x$   
als Oxidationskatalysator

20 Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß eine geringere Menge der Phosphor enthaltenden Verbindung verwendet und Siliciumcarbid als inertes Streckmittel eingearbeitet wurde.

25 Der Phosphorgehalt dieses Katalysators lag außerhalb des für den Katalysator erfindungsgemäß vorgeschriebenen Bereichs ( $\text{P}_{0,3-0,6}$ ). Weniger erwünschte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen in Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

Tabelle II

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,25}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ ) +  
60% SiC

|    |                               |                 |              |
|----|-------------------------------|-----------------|--------------|
| 5  | Einsatz,                      | $i\text{C}_4 =$ | 3,0 Mol.-%   |
|    |                               | Wasserdampf     | 38,1 "       |
|    | Temperatur, Bad               |                 | 345°C        |
|    |                               | Spitze          | 393°C        |
| 10 | Kontaktzeit                   |                 | 0,8 Sekunden |
|    | Umsatz von $i\text{C}_4 =$    |                 | 93%          |
|    | Wirkungsgrad zu Methacrolein  |                 | 67%          |
|    | Methacrolein + Methacrylsäure |                 |              |
|    | Ausbeute                      |                 | 64%          |
|    | Raumzeitausbeute              |                 | 316 g/l.Std. |

Beispiel 3

15 Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,4}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$   
als Oxidationskatalysator

Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß eine größere Menge der Phosphor enthaltenden Verbindung verwendet wurde. Der Phosphorgehalt dieses Katalysators lag außerhalb des für den Katalysator erfindungsgemäß vorgeschriebenen Bereichs ( $\text{P}_{0,3-0,6}$ ). Weniger erwünschte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen in Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

Tabelle III

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,4}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ ) +  
60%  $\text{SiO}_2$

|                 |                                 |      |      |      |
|-----------------|---------------------------------|------|------|------|
| Einsatz, Mol.-% |                                 |      |      |      |
| 5               | $i\text{C}_4=$                  | 4,3  | 4,3  | 4,4  |
|                 | Wasserdampf                     | 34,9 | 34,9 | 34,9 |
|                 | Temperatur, °C, Bad             | 372  | 366  | 367  |
|                 | Spitze                          | 392  | 376  | 384  |
|                 | Kontaktzeit, Sekunden           | 1,7  | 1,8  | 1,7  |
| 10              | Umsatz von $i\text{C}_4=$ , %   | 96   | 90   | 90   |
|                 | Wirkungsgrad zu Methacrolein, % | 65   | 69   | 66   |
|                 | Methacrolein + Methacrylsäure   |      |      |      |
|                 | Ausbeute, %                     | 64   | 63   | 61   |
|                 | Raumzeitausbeute, g/l.Std.      | 205  | 220  | 217  |

15

Beispiel 4

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,75}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$  als  
Oxidationskatalysator

20

Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß größere Mengen von Kalium- und Phosphorverbindungen verwendet wurden.

25

Der Kaliumgehalt dieses Katalysators lag ungefähr an der oberen Grenze des für den Katalysator erfindungsgemäß vorgeschriebenen Bereichs ( $\text{K}_{0,5-2}$ ), und der Phosphorgehalt lag außerhalb des erfindungsgemäß für den Katalysator vorgeschriebenen Bereichs ( $\text{P}_{0,3-0,6}$ ). Verhältnismäßig schlechte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser nicht in den Rahmen der Erfindung fallende Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen zu Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

30

Tabelle IV

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{1,75}\text{P}_{0,9}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ ) +  
60%  $\text{SiO}_2$

|                 |                                 |      |      |
|-----------------|---------------------------------|------|------|
| Einsatz, Mol.-% |                                 |      |      |
| 5               | $i\text{C}_4=$                  | 4,3  | 4,3  |
|                 | Wasserdampf                     | 34,5 | 34,5 |
|                 | Temperatur, °C, Bad             | 420  | 425  |
|                 | Spitze                          | 434  | 440  |
|                 | Kontaktzeit, Sekunden           | 1,6  | 1,6  |
| 10              | Umsatz von $i\text{C}_4=$ , %   | 82   | 82   |
|                 | Wirkungsgrad zu Methacrolein, % | 59   | 58   |
|                 | Methacrolein + Methacrylsäure   |      |      |
|                 | Ausbeute, %                     | 49   | 49   |
|                 | Raumzeitausbeute, g/l.Std.      | 168  | 168  |

15 Beispiel 5

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,8}\text{P}_{0,4}\text{O}_x$  als  
Oxidationskatalysator

20 Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 79,2 g  
( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub> $\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und 1,75 g 86,1%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 200 ml  
Wasser gelöst, dem 56 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco Typ 2327"  
zugesetzt wurden. Anschließend wurden die folgenden  
Verbindungen in der genannten Reihenfolge zugesetzt:

- 25 a) 49,0 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
in 100 ml Wasser;
- b) 45,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 3,02 g  $\text{KNO}_3$  in 100 ml  
Wasser;
- c) 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Wasser und 2 ml  
konzentrierter  $\text{HNO}_3$ .

30 Die endgültige Aufschlämmung hatte einen pH-Wert von  
weniger als 1. Die Isolierung des festen Katalysator-  
vorprodukts und das anschließende Calcinieren und Mahlen



zur Bildung der endgültigen Katalysatormasse erfolgten auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise.

Da das Katalysatorbildungsmedium einen End-pH-Wert von weniger als 1 hatte, wurden die Eigenschaften der endgültigen Katalysatormasse nachteilig beeinflusst. Weniger erwünschte Ergebnisse wurden erhalten, wenn dieser Katalysator für die Umwandlung von Isobutylen in Methacrolein/Methacrylsäure verwendet wurde.

Tabelle V

|    |   |      |      |
|----|---|------|------|
| 10 | 40% (84% $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,8}\text{P}_{0,4}\text{O}_x/16\%\text{SiO}_2$ ) + 60% $\text{SiO}_2$ |      |      |
|    | <hr/>   |      |      |
|    | Einsatz, Mol.-%   |      |      |
|    | $\text{iC}_4=$  | 3,0  | 3,0  |
|    | Wasserdampf   | 36,9 | 36,9 |
| 15 | Temperatur, °C, Bad   | 337  | 340  |
|    | Spitze  | 378  | 388  |
|    | Kontaktzeit, Sekunden   | 1,2  | 1,2  |
|    | Umsatz von $\text{iC}_4=$ , %   | 98   | 99   |
|    | Wirkungsgrad zu Methacrolein, %   | 62   | 59   |
| 20 | Methacrolein + Methacrylsäure   |      |      |
|    | Ausbeute, %   | 62   | 60   |
|    | Raumzeitausbeute, g/l.Std.  | 207  | 213  |

Beispiel 6

25 Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_x$  als Oxidationskatalysator

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser gelöst. Der Lösung wurde eine Lösung von 2,36 g  $\text{KMnO}_4$  in 50 ml Wasser und anschließend eine Lösung von 49,0 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser und 45,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Wasser und anschließend 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml 10%iger  $\text{HNO}_3$ , 1,13 g  $\text{KNO}_3$  in

030021/0675

25 ml Wasser und dann 55 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco Typ 2327" zugesetzt. Die Aufschlämmung wurde 2,5 Minuten gut durchgemischt und dann mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf einen End-pH-Wert von 3 eingestellt.

- 5 Nach Abschluß des Trocknens, Denitrierens und Calcinerens wurde der Katalysator für die Oxidation von Isobutylen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI genannt.

Tabelle VI

10 40% ( $84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_x$  /  $16\% \text{SiO}_2$ ) +  $60\% \text{SiO}_2$

|    |                               |               |
|----|-------------------------------|---------------|
|    | Einsatz, $\text{iC}_4 =$      | 3,5 Mol.-%    |
|    | Wasserdampf                   | 37,1 "        |
| 15 | Temperatur, Bad               | 354°C         |
|    | Spitze                        | 409°C         |
|    | Kontaktzeit                   | 0,78 Sekunden |
|    | Umsatz von $\text{iC}_4 =$    | 96%           |
|    | Wirkungsgrad zu Methacrolein  | 70%           |
|    | Methacrolein + Methacrylsäure |               |
| 20 | Ausbeute                      | 69%           |
|    | Raumzeitausbeute              | 434 g/l.Std.  |

Beispiel 7

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_x$  als Oxidationskatalysator

- 25 Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser und 50 ml 29%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung gelöst. Diesem Gemisch wurden 55 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco Typ 2327" und 1,99 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zugesetzt.
- 30 Standardlösungen von Co-, Ni-, Fe-, Bi und K-Verbindungen wurden in dieser Reihenfolge zugesetzt, worauf die Aufschlämmung mit  $\text{NH}_3$ -Lösung auf einen End-pH-Wert von 3,0 bis 3,5 eingestellt wurde. Zur Herstellung der Katalysatormassen in der endgültigen Form wurden die

030021/0675

Aufschlämmungen auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise getrocknet, denitriert und calciniert.

Die Katalysatoren wurden für die Oxidation von Isobutylen verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehend genannt.

5

Tabelle VII

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{16}\%$   $\text{SiC}_2$ ) + 60%  $\text{SiO}_2$ 

|                                 |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Einsatz, Mol.-%                 | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  |
| $iC_4 =$                        | 36,9 | 37,1 | 37,7 | 37,7 | 37,7 | 37,7 |
| Wasserdampf                     | 364  | 365  | 361  | 362  | 361  | 361  |
| Temperatur, °C, Bad             | 395  | 395  | 393  | 391  | 392  | 391  |
| Spitze                          | 0,80 | 0,80 | 0,81 | 0,82 | 0,82 | 0,82 |
| Kontaktzeit, Sekunden           | 98   | 98   | 98   | 97   | 97   | 97   |
| Umsatz von $iC_4 =$ , %         | 70   | 71   | 70   | 70   | 71   | 72   |
| Wirkungsgrad zu Methacrolein, % |      |      |      |      |      |      |
| Methacrolein + Methacrylsäure   | 70   | 69   | 70   | 70   | 70   | 71   |
| Ausbeute in %                   | 386  | 388  | 360  | 352  | 365  | 379  |
| Raumzeitausbeute, g/l.Std.      |      |      |      |      |      |      |

### Beispiel 8

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_x$  als  
Oxidationskatalysator

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden zu  
5 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 150 ml Wasser und 150 ml  
29%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung 10,25 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  in 50 ml  
Wasser gegeben. Hierbei wurde eine cremegelbe Suspension  
gebildet, der 55 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco Typ 2327"  
zugesetzt wurden. Als nächste Stufe wurden 49,0 g  
10  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml  
Wasser zugesetzt. Die hierbei gebildete lavendelfarbene  
Suspension hatte einen pH-Wert von 8,0. Dieser Suspension  
wurden 45,2 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser  
zugesetzt. Die Suspension wurde lachsrosa und dann  
15 orangebraun. Der gemessene pH-Wert der Suspension betrug  
6,0. Anschließend wurden 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   
und 2,64 g  $\text{KNO}_3$  in 30 ml 10%iger  $\text{HNO}_3$  zugesetzt. Der  
End-pH-Wert wurde auf 5,0 bis 5,5 eingestellt, worauf  
auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgemischt,  
20 getrocknet, vorcalciniert und calciniert wurde. Der  
Katalysator wurde auf Reaktionsfähigkeit bei der Oxidation  
von Isobutylen bewertet. Die Ergebnisse sind in der  
folgenden Tabelle genannt.

D30021/0675

Tabelle VIII

4C% (84% Mo<sub>12</sub>Co<sub>4</sub>,5Fe<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>,5Bi<sub>1</sub>K<sub>0</sub>,7CeC<sub>5</sub>O<sub>x</sub>/16% SiO<sub>2</sub>) + 60% SiO<sub>2</sub>

|                                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Einsatz, Mol.-%                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| iC <sub>4</sub> =                | 3,0  | 3,0  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  |
| Wasserdampf                      | 36,3 | 36,5 | 37,3 | 37,3 | 37,3 | 37,2 | 37,2 | 36,9 | 36,9 |
| Temperatur, °C, Bad              | 343  | 343  | 345  | 345  | 345  | 347  | 347  | 347  | 347  |
| Spitze                           | 373  | 373  | 385  | 385  | 384  | 390  | 390  | 393  | 393  |
| Kontaktzeit, Sekunden            | 1,2  | 1,2  | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| Umsatz von iC <sub>4</sub> =, %  | 97   | 98   | 97   | 97   | 96   | 98   | 98   | 98   | 98   |
| Wirkungsgrad von Methacrolein, % | 70   | 69   | 72   | 72   | 73   | 71   | 71   | 70   | 70   |
| Methacrolein + Methacrylsäure    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Ausbeute in %                    | 70   | 69   | 71   | 71   | 71   | 71   | 71   | 70   | 70   |
| Raumzeitausbeute, g/l.Std.       | 230  | 232  | 343  | 343  | 338  | 344  | 344  | 349  | 349  |

030021/0675

COPY

2943707

- 2 -

Beispiel 9

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_x$  als  
Oxidationskatalysator

1,95 g  $\text{GeO}_2$  wurden in 100 ml Wasser, das 1,8 g 86,1%iges  
KOH enthielt, teilweise gelöst. Dieses Gemisch wurde  
zu 200 ml einer Lösung gegeben, die 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot$   
4  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt. Eine klare gelbe Lösung mit einem  
pH-Wert von 6,0 wurde gebildet. Dieser Lösung wurden  
49,0 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in  
100 ml Wasser zugesetzt. In der klaren dunklen Lösung  
bildete sich nach 5 Minuten eine Fällung. Dieser Auf-  
schlammung wurden 45,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Wasser  
zugesetzt. Eine reichliche Menge einer gelben Fällung  
wurde gebildet. Durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{OHx}$  wurde der pH-  
Wert auf 4,5 erhöht. Dann wurden 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   
in 30 ml 10%iger  $\text{HNO}_3$  und 55 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco  
Typ 2327" zugesetzt. Der End-pH-Wert betrug 3,0. Durch  
Mischen, Trocknen, Vorcalcinieren und Calcinieren auf  
die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde eine end-  
gültige Katalysatormasse erhalten, die auf Reaktions-  
fähigkeit bei der Oxidation von Isobutylen bewertet  
wurde.

Tabelle IX

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ ) +  
60%  $\text{SiO}_2$

|    |                                  |      |      |
|----|----------------------------------|------|------|
| 25 | Einsatz, Mol.-%                  |      |      |
|    | $\text{iC}_4=$                   | 3,1  | 2,9  |
|    | Wasserdampf                      | 36,7 | 37,4 |
|    | Temperatur, °C, Bad              | 356  | 363  |
|    | Spitze                           | 399  | 401  |
| 30 | Kontaktzeit, Sekunden            | 1,2  | 0,80 |
|    | Umsatz von $\text{iC}_4=$ , %    | 99   | 97   |
|    | Wirkungsgrad von Methacrolein, % | 68   | 72   |
|    | Methacrolein + Methacrylsäure    |      |      |
|    | Ausbeute in %                    | 69   | 71   |
| 35 | Raumzeitausbeute, g/l.Std.       | 273  | 361  |

030021/0675

Beispiel 10

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_x$  als Katalysator zum Vergleich der Oxidationseigenschaften

Der Katalysator wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß 8,46 g  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  in 40 ml 30%iger  $\text{HNO}_3$  in Kombination mit 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser verwendet wurden und hierdurch die Phosphorkomponente durch Zirkon ersetzt wurde. Diese Katalysatormasse lag außerhalb des für den Katalysator gemäß der Erfindung vorgeschriebenen Rahmens. Bei Verwendung für die Oxydation von Isobutylen zu Methacrolein zeigte der Katalysator schlechte Selektivität.

Tabelle X

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ ) + 60%  $\text{SiO}_2$

|                               |               |
|-------------------------------|---------------|
| Einsatz                       |               |
| $\text{iC}_4 =$               | 3,1 Mol.-%    |
| Wasserdampf                   | 37,5 "        |
| Temperatur, Bad               | 416°C         |
| Spitze                        | 449°C         |
| Kontaktzeit                   | 1,12 Sekunden |
| Umsatz von $\text{iC}_4 =$    | 97,3%         |
| Wirkungsgrad zu Methacrolein  | 30%           |
| Methacrolein + Methacrylsäure |               |
| Umsatz                        | -             |
| Raumzeitausbeute              | -             |

Beispiel 11

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_x$  als Oxidationskatalysator

Zu 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser wurden 4,1 g Cer(IV)-ammoniumnitrat in 50 ml Wasser und anschließend eine Dispersion von 1,0 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in 25 ml



Wasser gegeben. Als nächste Stufe wurden 55g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco" (Typ 2327) zugesetzt. Das Gemisch hatte einen pH-Wert von 6.

5 Dann wurden 49,0 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser gelöst und dem Gemisch zugesetzt. Die hierbei gebildete braune Aufschlämmung hatte einen pH-Wert von 6. Dem Gemisch wurden dann 45,2 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser zugesetzt. Die hierbei gebildete orangebraune Aufschlämmung hatte  
10 einen pH-Wert von 0,5.

Anschließend wurden eine Lösung von 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml Wasser, das 10%  $\text{HNO}_3$  enthielt, und dann eine Lösung von 2,64 g  $\text{KNO}_3$  in 20 ml Wasser zugesetzt. Der pH-Wert wurde mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf 3,0 bis 3,5 eingestellt, worauf das Gemisch 5 Minuten kräftig durchgemischt und dann getrocknet, denitriert und calciniert wurde.  
15

Tabelle XI

20 40% ( $84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_x / 16\% \text{SiO}_2$ )  
+ 60%  $\text{SiO}_2$

|                                 |      |      |
|---------------------------------|------|------|
| Einsatz, Mol.-%                 |      |      |
| $i\text{C}_4=$                  | 2,9  | 2,9  |
| Wasserdampf                     | 36,4 | 36,7 |
| Temperatur, °C, Bad             | 352  | 363  |
| 25 Spitze                       | 408  | 440  |
| Kontaktzeit, Sekunden           | 1,17 | 0,73 |
| Umsatz von $i\text{C}_4=$ , %   | 94,7 | 96,8 |
| Wirkungsgrad zu Methacrolein, % | 71,3 | 69,8 |
| Methacrolein + Methacrylsäure   |      |      |
| 30 Umsatz, %                    | 67,8 | 68,2 |
| Raumzeitausbeute, g/l.Std.      | 238  | 378  |

Beispiel 12

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,05}\text{P}_{0,3}\text{O}_x$   
als Oxidationskatalysator

5 Zu einer Lösung von 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 250 ml  
Wasser wurde ein Gemisch gegeben, das aus 0,2 g  $\text{GeO}_2$ ,  
das in 100 ml einer 1,5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  enthaltenden  
Lösung dispergiert war, bestand. Das blaßgelbe Gemisch  
10 hatte einen pH-Wert von 6,0. In der nächsten Stufe  
wurden 55 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco" (Typ 2327) und an-  
schließend Standardmengen von Co- und Ni-, Fe-, Bi- und  
K-Nitratlösungen zugesetzt. Die endgültige Aufschläm-  
mung wurde auf pH 3,0 bis 3,5 eingestellt, worauf die  
endgültige Katalysatormasse durch Mischen, Trocknen,  
15 Denitrieren und Calcinieren auf die in Beispiel 1  
beschriebene Weise hergestellt wurde.

Tabelle XII

40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ge}_{0,05}\text{P}_{0,3}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ )  
+ 60%  $\text{SiO}_2$

|                 |                                 |      |      |
|-----------------|---------------------------------|------|------|
| Einsatz, Mol.-% |                                 |      |      |
| 20              | $i\text{C}_4=$                  | 3,0  | 3,0  |
|                 | Wasserdampf                     | 39,4 | 39,4 |
|                 | Temperatur, °C, Bad             | 377  | 385  |
|                 | Spitze                          | 422  | 400  |
|                 | Kontaktzeit, Sekunden           | 0,79 | 0,79 |
| 25              | Umsatz von $i\text{C}_4=$ , %   | 97,4 | 97,4 |
|                 | Wirkungsgrad zu Methacrolein, % | 72,0 | 70,8 |
|                 | Methacrolein + Methacrylsäure   |      |      |
|                 | Umsatz, %                       | 70,5 | 71,2 |
|                 | Raumzeitausbeute, g/l.Std.      | 337  | 384  |

30

Beispiel 13

Herstellung von  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$  als  
Oxidationskatalysator

5 Zu einer Lösung von 72,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml  
Wasser wurden 5,01 g  $\text{KTaO}_3$  und 0,50 g 86,1%iges KOH  
in 100 ml Wasser gegeben. Dann wurden 49,0 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6$   
10  $\text{H}_2\text{O}$  und 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser und an-  
schließend 45,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser  
zugesezt. Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches lag  
unter 1. Das Gemisch zeigte eine gelbe Fällung. Das  
Gemisch wurde mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung auf pH 3,5 eingestellt,  
worauf 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml 10%iger  $\text{HNO}_3$  und  
anschließend 55 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco" (Typ 2327) zu-  
15 gesezt wurden. Die endgültige Aufschlammung hatte einen  
pH-Wert von 3. Durch Mischen, Trocknen, Vorcalcinieren  
und Calcinieren auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise  
wurde der endgültige Katalysator hergestellt.

Tabelle XIII

20 40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$  / 16%  $\text{SiO}_2$ ) +  
60%  $\text{SiO}_2$

|                               |                                 |      |      |
|-------------------------------|---------------------------------|------|------|
| Einsatz, Mol.-%               |                                 |      |      |
|                               | $i\text{C}_4=$                  | 3,1  | 3,1  |
|                               | Wasserdampf                     | 37,0 | 37,0 |
|                               | Temperatur, °C, Bad             | 362  | 361  |
| 25                            | Spitze                          | 412  | 408  |
|                               | Kontaktzeit, Sekunden           | 1,15 | 1,18 |
|                               | Umsatz von $i\text{C}_4=$ , %   | 97,5 | 96,4 |
|                               | Wirkungsgrad zu Methacrolein, % | 67,3 | 66,9 |
| Methacrolein + Methacrylsäure |                                 |      |      |
| 30                            | Umsatz, %                       | 66,4 | 66,8 |
|                               | Raumzeitausbeute, g/l.Std.      | 232  | 249  |

030021/0675

Beispiel 14

5 Dieses Beispiel veranschaulicht ebenfalls den Einfluß des pH-Werts bei der Katalysatorherstellung auf die endgültige Selektivität des Katalysators bei der Oxidation.

Δ (pH < 1)

10 Zu 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser wurden 1,75 g 86%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 10,94 g  $\text{SiO}_2$  der Handelsbezeichnung "Aerosil" gegeben. Die erhaltene Aufschläm-

15 mung war blaßgrünlichgelb. Der Aufschlämung wurden eine Lösung von 49g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser und anschließend 45,2 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Wasser, 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Wasser, das 3 ml konzentrierte  $\text{HNO}_3$  enthielt,

20 2,64 g  $\text{KNO}_3$  in 30 ml Wasser und 10,9 g Aerosil  $\text{SiO}_2$  zugesetzt. Die erhaltene hellgelbe Aufschlämung hatte einen dicht bei 0 liegenden pH-Wert. Das Gemisch wurde mit einem Polytron-Mischer durchgemischt, in einem Rotationsverdampfer bei 120°C und 0,5 bar getrocknet, 18 Stunden bei 250°C an der Luft vorcalciniert und dann bei 530°C an der Luft calciniert.

030021/0675

ORIGINAL INSPECTED

2943707

Tabelle XIVA

40% (84% Mo<sub>12</sub>Co<sub>4</sub>, 5Fe<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, 5Bi<sub>1</sub>KO<sub>7</sub>P<sub>0</sub>, 4O<sub>x</sub>/16% SiO<sub>2</sub>) + 60% SiO<sub>2</sub>

| Einsatz, Mol-%<br>IC <sub>4</sub> = | Wasser-<br>dampf | Temperatur, °C<br>Bad | Spitze | Kontakt-<br>zeit,<br>Sekunden | Umsatz<br>von<br>IC <sub>4</sub> =, % | Wirkungsgrad<br>zu Methacrolein, % | Methacrolein +<br>Methacrylsäure | Umsatz, Raumzeit-<br>ausbeute,<br>g/l.Std. |
|-------------------------------------|------------------|-----------------------|--------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--|
| 2,9                                 | 36,4             | 335                   | 372    | 1,3                           | 95                                    | 67                                 | 65                               | 210  |
| 2,9                                 | 36,3             | 335                   | 371    | 1,3                           | 95                                    | 67                                 | 65                               | 214  |
| 2,9                                 | 36,3             | 335                   | 369    | 1,3                           | 94                                    | 66                                 | 63                               | 215  |
| 2,9                                 | 36,9             | 345                   | 383    | 0,8                           | 89                                    | 67                                 | 60                               | 293  |
| 2,9                                 | 36,9             | 355                   | 393    | 0,8                           | 95                                    | 66                                 | 64                               | 304  |
| 2,9                                 | 36,9             | 365                   | 409    | 0,8                           | 95                                    | 65                                 | 64                               | 306  |
| 2,9                                 | 36,9             | 365                   | 406    | 0,8                           | 96                                    | 66                                 | 64                               | 309  |

D300021/0675

B. ( pH = 4 )

In der gleichen Weise wurden 88,3 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser, 1,92 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 55 g 40%iges  $\text{SiO}_2$  "Nalco", 54,6 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 30,3 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 150 ml Wasser zusammengegeben. Dann wurden 50,5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser und anschließend 20,21 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 40 ml 10%iger  $\text{HNO}_3$  und 3,0 g  $\text{KNO}_3$  in 50 ml Wasser zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf pH 4 eingestellt. Es wurde in der vorstehend beschriebenen Weise vorcalciniert und calciniert.

Tabelle XIVB

40%  $(84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,4}\text{O}_x / 16\% \text{SiO}_2) + \text{SiO}_2$

|    |                                  |      |      |      |      |
|----|----------------------------------|------|------|------|------|
| 15 | Einsatz, Mol.-%                  |      |      |      |      |
|    | $i\text{C}_4=$                   | 2,6  | 2,6  | 2,6  | 2,6  |
|    | Wasserdampf                      | 38,0 | 38,0 | 38,0 | 38,0 |
|    | Temperatur, °C                   |      |      |      |      |
|    | Bad                              | 376  | 386  | 387  | 387  |
| 20 | Spitze                           | 411  | 422  | 422  | 420  |
|    | Kontaktzeit, Sek.                | 0,80 | 0,78 | 0,78 | 0,79 |
|    | Umsatz von $i\text{C}_4=$        | 95,7 | 97,2 | 97,2 | 96,7 |
|    | Wirkungsgrad von Methacrolein, % | 73,7 | 72,2 | 71,4 | 71,9 |
| 25 | Methacrolein + Methacrylsäure    |      |      |      |      |
|    | Umsatz, %                        | 71,2 | 70,9 | 70,3 | 70,4 |
|    | Raumzeitausbeute, g/l.Std.       | 324  | 324  | 317  | 318  |

C. (pH = 6)

5 Zu einer Lösung von 79,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und 2,03 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in 200 ml Wasser wurde  $\text{NH}_4\text{OH}$  in einer solchen Menge gegeben, daß eine klare Lösung von pH 8,0 gebildet wurde. Dieser Lösung wurden eine Kombination von 54,6 g 40%igem  $\text{SiO}_2$  "Nalco" (Typ 2327), 49,0 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 27,2 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 45,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 2,64 g  $\text{KNO}_3$  in 200 ml Wasser und 18,1 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml 10%iger  $\text{HNO}_3$  gegeben. Der End-  
10 pH-Wert des Gemisches betrug 6,0. Anschließend wurden die Vorcalcinierung und Calcinierung in der vorstehend beschriebenen Weise durchgeführt.

Tabelle XIV C

15 40% (84%  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,4}\text{O}_x/16\% \text{SiO}_2$ ) +  
60%  $\text{SiO}_2$

---

|                                  |      |      |      |      |
|----------------------------------|------|------|------|------|
| Einsatz, Mol.-%                  |      |      |      |      |
| $i\text{C}_4=$                   | 3,0  | 3,0  | 3,1  | 3,1  |
| Wasserdampf                      | 36,9 | 36,8 | 37,1 | 37,0 |
| Temperatur, °C, Bad              | 363  | 379  | 389  | 392  |
| 20 Spitze                        | 394  | 419  | 397  | 422  |
| Kontaktzeit, Sekunden            | 1,21 | 1,16 | 1,22 | 1,17 |
| Umsatz von $i\text{C}_4=$ , %    | 90,3 | 94,0 | 93,7 | 94,7 |
| Wirkungsgrad von Methacrolein, % | 76,6 | 76,1 | 73,2 | 69,0 |
| 25 Methacrolein + Methacrylsäure |      |      |      |      |
| Umsatz, %                        | 69,4 | 72,3 | 71,1 | 66,5 |
| Raumzeitausbeute, g/l.Std.       | 247  | 252  | 246  | 263  |

30 Wenn der pH-Wert der endgültigen Aufschlammung zu hoch ist, verschlechtert sich die Selektivität des Katalysators nach einer Betriebszeit von verhältnismäßig wenigen Stunden.

Beispiel 15

Dieses Beispiel veranschaulicht die unterschiedliche Kombination von Eigenschaften, die ein Katalysator gemäß der Erfindung im Vergleich zu einem bekannten Katalysator für die selektive Oxidation von Propylen hat.

Ein Katalysator der Zusammensetzung  $84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,07}\text{P}_{0,5}\text{O}_x/16\% \text{SiO}_2$  wurde im wesentlichen in der in der US-PS 3 778 386 beschriebenen Weise hergestellt (nachstehend als "Katalysator P-A" bezeichnet).

Ein Katalysator der Zusammensetzung  $84\% \text{Mo}_{12}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,7}\text{P}_{0,45}\text{O}_x/16\% \text{SiO}_2$  wurde gemäß der Erfindung hergestellt (nachstehend als "Katalysator A" bezeichnet).

| <u>Versuch</u>              | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> |
|-----------------------------|----------|----------|----------|
| Katalysator                 | P-A      | A        | A        |
| Badtemperatur, °C           | 351      | 351      | 355      |
| Propylenumsatz, %           | 96,2     | 97,6     | 96,8     |
| Wirkungsgrad zu Acrolein, % | 73,6     | 74,5     | 76,2     |
| Ausbeute an Acrolein +      |          |          |          |
| Acrylsäure, %               | 82,2     | 84,9     | 87,0     |

Beim Versuch 1 wurden 17,82 g Katalysator einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm (in  $\text{O}_2$  bei  $540^\circ\text{C}$  calciniert) verwendet. Das Propylen wurde mit 40 ml/Minute, die Luft mit 400 ml/Minute und das Wasser (flüssig) mit 0,15 ml/Minute zugeführt. Die Kontaktzeit in der Oxidationsreaktionszone betrug 1,7 Sekunden. Der Druck des Systems betrug 2,07 bar.

Beim Versuch 2 wurden 17,1 g Katalysator einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm (in  $\text{O}_2$  bei  $540^\circ\text{C}$  calciniert) verwendet. Das Propylen wurde mit 40 ml/Minute, die Luft mit 400 ml/Minute und das Wasser (flüssig) mit 0,15 ml/Minute zugeführt. Die Kontaktzeit in der Reak-



tionszone betrug 1,6 Sekunden und der Druck des Systems 2,07 bar.

5 Beim Versuch 3 wurden 18,0 g Katalysator einer Teilchengröße von 0,59 bis 0,84 mm (in O<sub>2</sub> bei 540°C calciniert) verwendet. Das Propylen wurde mit 40 ml/Minute, die Luft mit 400 ml/Minute und das Wasser (flüssig) mit 0,15 ml/Minute zugeführt. Die Kontaktzeit betrug 1,7 Sekunden und der Druck des Systems 2,07 bar.

10 Im Vergleich zu bekannten Katalysatoren zeigen die Katalysatoren gemäß der Erfindung durchweg eine überlegene Fähigkeit, den Umsatz von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Aldehyden bei hohem Umsatz (wenigstens 95%) und hoher Selektivität für das Aldehydprodukt (wenigstens 70%) zu steigern.

15 Ferner weisen die Katalysatoren gemäß der Erfindung eine außergewöhnlich stabile katalytische Aktivität auf, wenn sie für die kontinuierliche Umwandlung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden unter Dampfphasenoxidationsbedingungen über lange Zeiträume

20 eingesetzt werden.